

⑤

Int. Cl.:

C 07 d, 51/28

C 07 d, 49/34

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT

⑥

Deutsche Kl.:

12 p, 7/01

12 p, 9

⑩

Offenlegungsschrift 2 154 948

⑪

Aktenzeichen: P 21 54 948.4

⑫

Anmeldetag: 5. November 1971

⑬

Offenlegungstag: 10. Mai 1973

Ausstellungsriorität: —

⑭

Unionspriorität

⑮

Datum: —

⑯

Land: —

⑰

Aktenzeichen: —

⑲

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von cyclischen Amidinen

⑳

Zusatz zu: —

㉑

Ausscheidung aus: —

㉒

Anmelder: Chemische Werke Hüls AG, 4370 Marl

Vertreter gem. § 16 PatG: —

㉓

Als Erfinder benannt: Magosch, Karl-Heinz, Dr., 4370 Marl

DT 2 154 948

CHEMISCHE WERKE HÜLS AG
- Patentabteilung -

4370 Marl, den 3. November 1971
2072/G

Unser Zeichen: O.Z.2592

Verfahren zur Herstellung
von cyclischen Amidinen

Cyclische Amidine, wie Δ^2 -Imidazoline und 1.4.5.6-Tetrahydro-pyrimidine können bereits nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden.

Bekannte Verfahren sind die Umsetzungen von Alkyldiaminen mit Carbonsäuren, Carbonsäureestern oder Carbonsäurenitrilen, mit offenkettigen Imidsäureestern oder Amidinen (Chem.. Rev. 61, 179 (1961)), mit Thioamiden (Ber. dtsch. chem. Ges. 25, 2132 (1892)), mit Halogenacetamiden in Gegenwart von Schwefel (DT-OS 1 921 341), mit β -Ketocarbonsäureestern (Ber. 98, 3652 (1965)), mit Äthinylläthern (US-PS 2 813 862) und mit Isocyanid-dihalogeniden (BE-PS 721 780).

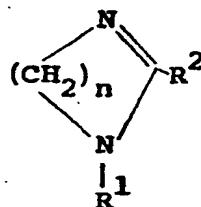
Ferner kann man cyclische Amidine herstellen durch Hydrierung von N-Acylaminonitrilen, wobei das gebildete N-Alkyldiamin unter den Reaktionsbedingungen sogleich zum cyclischen Amidin dehydratisiert wird (J. Amer. chem. Soc. 71, 2350 (1949)), durch Umsetzung von α -Halogenalkylaminen mit Imidsäureestern (J. prakt. Chem. 140, 59 (1934)) oder mit Säureamiden (Monatsh. 80, 389 (1949)), durch Erhitzen von N,N'-Diacylalkylendiaminen mit Metallen oder Metalloxiden (J. Amer. chem. Soc. 57, 2424 (1935)), in einer Eintropfreaktion aus Olefinen, Halogen, Nitrilen und Aminen (J. prakt. Chem. 319, 408 (1969)), ferner durch Umsetzung von Aziridin-tetrafluoroboraten mit Nitrilen (Angew. Chem. 77, 505 (1965)) und durch Umsetzung von Dihalogenazomethinen mit Aminen (J. chem. Soc. (London) 1949, 1308).

3.11.1971

Alle diese Verfahren haben jedoch den Nachteil, daß entweder die Umsetzung nicht vollständig abläuft, bzw. große Mengen unerwünschter Nebenprodukte gebildet werden, für die keine Verwendung besteht, oder daß die Ausgangsmaterialien schwierig zugänglich sind.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zu entwickeln, das es erlaubt, cyclische Amidine aus einfachen Ausgangsstoffen in guten Ausbeuten herzustellen.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von cyclischen Amidinen der allgemeinen Formel

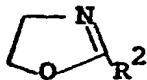


in der n die Zahlen 2 oder 3, R¹ und R² ein Wasserstoffatom, einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 17 Kohlenstoffatomen, einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest oder einen gegebenenfalls substituierten Benzylrest bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß man Alkylendiamine der allgemeinen Formel



in der n die Zahlen 2 oder 3 und R¹ ein Wasserstoffatom, einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 17 Kohlenstoffatomen, einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest oder einen gegebenenfalls substituierten Benzylrest bedeuten, mit Δ^2 -Oxazolinen der allgemeinen Formel

O.Z. 2592
3.11.1971



in der R² ein Wasserstoffatom, einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 17 Kohlenstoffatomen, einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest oder einen gegebenenfalls substituierten Benzylrest bedeutet, bei Temperaturen von 100 bis 240 °C umgesetzt.

Als Alkylendiamine können beispielsweise eingesetzt werden:

Äthylendiamin, N-Methyläthylendiamin, N-Äthyläthylendiamin, N-Hexyläthylendiamin, N-Phenyläthylendiamin, N-Heptadecyläthylendiamin, N-β-Aminoäthyläthylendiamin, 1.3-Propylen-diamin, N-Methyl-1.3-propylen-diamin, N-Äthyl-1.3-propylen-diamin, N-n-Butyl-1.3-propylen-diamin, N-Benzyl-1.3-propylen-diamin, N-Phenyl-1.3-propylen-diamin, N-Octyl-1.3-propylen-diamin, N-Dodecyl-1.3-propylen-diamin, N-β-Hydroxyäthyl-1.3-propylen-diamin und N-Heptadecyl-1.3-propylen-diamin.

Als Beispiele für Δ^2 -Oxazoline seien genannt:

Δ^2 -Oxazolin, 2-Methyl- Δ^2 -oxazolin, 2-Äthyl- Δ^2 -oxazolin, 2-n-Propyl- Δ^2 -oxazolin, 2-iso-Propyl- Δ^2 -oxazolin, 2-Undecyl- Δ^2 -oxazolin, 2-Heptadecyl- Δ^2 -oxazolin und 2-Phenyl- Δ^2 -oxazolin.

Das Verfahren der Erfindung wird im allgemeinen so durchgeführt, daß man ein Gemisch des Alkylendiamins und des Δ^2 -Oxazolins auf die Reaktionstemperatur erwärmt. Man kann die Reaktion auch so durchführen, daß man einen Reaktionspartner vorlegt und den anderen bei der Reaktionstemperatur zufügt. Es kann auch vorteilhaft sein, die Umsetzung in einem inerten Lösungsmittel, beispielsweise Benzol, Toluol, Xylol, Hexan, Heptan, Octan oder Gemische derselben, oder Äthern, beispielsweise Diisoamyläther oder Diphenyläther, vorzunehmen.

Die Umsetzung wird im allgemeinen bei Temperaturen zwischen 100 ° und 240 °C durchgeführt. Unterhalb 100 °C ist die Umsetzungsgeschwindigkeit zu gering, oberhalb 240 °C erfolgt Zersetzung unter Dunkelfärbung. Die günstigsten Ergebnisse erhält man zwischen 110 ° und 200 °C.

Die Reaktion wird im allgemeinen unter Verwendung äquimolarer Mengen der Reaktionspartner durchgeführt. Ein Reaktionspartner kann auch im Überschuß eingesetzt werden; häufig ist dies sogar vorteilhaft. Das erfindungsgemäße Verfahren wird bei Normaldruck oder bei niedrigsiedenden Ausgangskomponenten vorteilhafter Weise bei erhöhtem Druck durchgeführt. Es ist zweckmäßig, die Reaktion unter einem Inertgas, wie z.B. Stickstoff, durchzuführen, da andernfalls leicht Oxydation unter Dunkelfärbung erfolgt. Feuchtigkeit soll ausgeschlossen sein, weil die Reaktionsprodukte hydrolysiert werden können.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten cyclischen Amidine werden in bekannter Weise aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt, Feststoffe im allgemeinen durch Filtration, Flüssigkeiten durch Destillation.

Die mit der Erfindung erzielbaren Vorteile liegen vor allem darin, daß die erfindungsgemäßen Amidine einfacher und in zum Teil besseren Ausbeuten hergestellt werden können als bisher.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung veranschaulichen:

Beispiel 1 2-Methyl- Δ^2 -imidazolin

Das Gemisch aus 180 g (3 Mol) Äthylendiamin und 255 g (3 Mol) 2-Methyl- Δ^2 -oxazolin wurde im Autoklaven nach einem Stickstoffvordruck von 10 atü 5 Stunden auf 200 °C erhitzt. Der ausgeschiedene Feststoff wurde abfiltriert und getrocknet und ergab 62 g eines farblosen Produkts; der flüssige Anteil wurde

destilliert. Nach einem Vorlauf von hauptsächlich Äthanolamin wurden 91 g einer farblosen Flüssigkeit vom Siedepunkt 100 bis 104 °C/25 Torr erhalten, die sofort kristallisierte. Sie erwies sich als 2-Methyl- Δ^2 -imidazolin und war identisch mit dem zuerst isoliert Feststoff. Gesamtausbeute 153 g (61 % der Theorie).

Beispiel 2 2-n-Propyl- Δ^2 -imidazolin

Das Gemisch aus 120 g (2 Mol) Äthylendiamin und 226 g (2 Mol) 2-n-Propyl- Δ^2 -oxazolin wurde im Autoklaven nach einem 10 atü Stickstoffvordruck 10 Stunden auf 200 °C erhitzt. Bei der Destillation wurde nach einem Vorlauf von Äthanolamin eine farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 115 bis 116 °C/20 Torr, die beim Abkühlen rasch kristallisierte, erhalten. Das Produkt erwies sich als 2-n-Propyl- Δ^2 -imidazolin. Ausbeute 134 g (60 % der Theorie).

Beispiel 3 1-Äthyl-2-methyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin

Das Gemisch aus 204 g (2 Mol) N-Äthyl-1,3-propylendiamin und 170 g (2 Mol) 2-Methyl- Δ^2 -oxazolin wurde 10 Stunden unter Rückfluß erhitzt; die Produkttemperatur stieg dabei von 110 °C (Siedepunkt des 2-Methyl- Δ^2 -oxazolins) auf 168 °C (Siedepunkt des Äthanolamins) an. Die Destillation des Reaktionsgemisches ergab neben einem Vorlauf von Äthanolamin 139 g (55 % der Theorie) 1-Äthyl-2-methyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin, Siedepunkt 130 bis 132 °C/100 Torr ($n_D^{20} = 1,4888$).

Beispiel 4 1-n-Butyl-2-methyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin

Das Gemisch aus 260 g (2 Mol) N-n-Butyl-1,3-propylendiamin und 170 g (2 Mol) 2-Methyl- Δ^2 -oxazolin wurde unter Stickstoff 8 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Destillation des Reaktionsgemisches ergab neben Äthanolamin 200 g (65 % der Theorie) 1-n-Butyl-2-methyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin, Siedepunkt 110 °C/11 Torr ($n_D^{20} = 1,4841$).

Beispiel 5 1-n-Butyl-2-methyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin

Das Gemisch aus 260 g (2 Mol) N-n-Butyl-1,3-propylendiamin und 170 g (2 Mol) 2-Methyl- Δ^2 -oxazolin wurde im Autoklaven nach einem 10 atü Stickstoffvordruck 10 Stunden auf 150 °C erhitzt. Die Destillation ergab neben Äthanolamin 226 g (73 % der Theorie) 1-n-Butyl-2-methyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin, Siedepunkt 108 °C/ 10 Torr ($n_D^{20} = 1,4848$).

Beispiel 6 1-n-Butyl-2-n-propyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin

Das Gemisch aus 260 g (2 Mol) N-n-Butyl-1,3-propylendiamin und 226 g (2 Mol) 2-n-Propyl- Δ^2 -oxazolin wurde unter Stickstoff 8 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Destillation des Reaktionsgemisches ergab nach einem Vorlauf von Äthanolamin 197 g (54 % der Theorie) 1-n-Butyl-2-n-propyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin, Siedepunkt 120 °C/11 Torr ($n_D^{20} = 1,4805$).

Beispiel 7 1-n-Butyl-2-iso-propyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin

Das Gemisch aus 260 g (2 Mol) N-n-Butyl-1,3-propylendiamin und 226 g (2 Mol) 2-iso-Propyl- Δ^2 -oxazolin wurde nach einem Stickstoffvordruck von 10 atü 10 Stunden auf 200 °C erhitzt. Die Destillation des Reaktionsgemisches ergab neben nicht umgesetztem Ausgangsmaterial und Äthanolamin 69 g (19 % der Theorie) 1-n-Butyl-2-iso-propyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin, Siedepunkt 122 °C/ 12 Torr ($n_D^{20} = 1,4777$).

Beispiel 8 1,2-Diäthyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin

Das Gemisch aus 204 g (2 Mol) N-Äthyl-1,3-propylendiamin und 202 g (2 Mol) 2-Äthyl- Δ^2 -oxazolin wurden nach einem Stickstoffvordruck von 10 atü 10 Stunden auf 160 °C erhitzt. Die Destillation des Reaktionsgemisches ergab neben einem Vorlauf von hauptsächlich Äthanolamin 158 g (56 % der Theorie) 1,2-Diäthyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin, Siedepunkt 88 °C/12 Torr ($n_D^{20} = 1,4870$).

Beispiel 9 1-Benzyl-2-n-propyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin

Das Gemisch aus 246 g (1,5 Mol) N-Benzyl-1,3-propylendiamin und 169,5 (1,5 Mol) 2-n-Propyl- Δ^2 -oxazolin wurde nach einem Stickstoffvordruck von 10 atü im Autoklaven 10 Stunden auf 200 °C erhitzt. Die Destillation des Reaktionsgemisches ergab nach einem Vorlauf von hauptsächlich Äthanolamin 150 g (46 % der Theorie) 1-Benzyl-2-n-propyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin, Siedepunkt 150 bis 152 °C/0,2 Torr ($n_D^{20} = 1,5453$).

Beispiel 10 2-Methyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin

Das Gemisch aus 111 g (1,5 Mol) 1,3-Propylendiamin und 128 g (1,5 Mol) 2-Methyl- Δ^2 -oxazolin wurde im Autoklaven nach einem Stickstoffvordruck von 10 atü 10 Stunden auf 150 °C erhitzt. Die Destillation des Reaktionsgemisches ergab nach einem Vorlauf von hauptsächlich Äthanolamin 51 g (35 % der Theorie) 2-Methyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin, Siedepunkt 120 bis 123 °C/22 Torr, die beim Abkühlen rasch kristallisierten.

Beispiel 11 1- β -Hydroxyäthyl-2-methyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin

Das Gemisch aus 236 g (2 Mol) N- β -Hydroxyäthyl-1,3-propylendiamin und 170 g (2 Mol) 2-Methyl- Δ^2 -oxazolin wurde wie in Beispiel 10 beschrieben miteinander umgesetzt. Die Destillation des Reaktionsgemisches ergab nach einem Vorlauf von hauptsächlich Äthanolamin 146 g (51 % der Theorie) 1- β -Hydroxyäthyl-2-methyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin, Siedepunkt 146 bis 148 °C/0,2 Torr, die beim Abkühlen kristallisierten.

Beispiel 12 1-Äthyl-2-phenyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin

Das Gemisch aus 73,5 g 2-Phenyl- Δ^2 -oxazolin und 102 g N-Äthyl-1,3-propylendiamin wurde im Autoklaven nach einem Stickstoffvordruck von 10 atü 5 Stunden auf 180 °C erhitzt. Die Destillation des Reaktionsgemisches ergab nach einem Vorlauf von Äthanolamin

O.Z. 2592
3.11.1971

und dem im Überschuss eingesetzten N-Äthyl-1,3-propylendiamin 58 g (62 % der Theorie) 1-Äthyl-2-phenyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin, Siedepunkt 105 °C/0,2 Torr ($n_D^{20} = 1,5662$).

Beispiel 13 1-n-Butyl-2-undecyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin

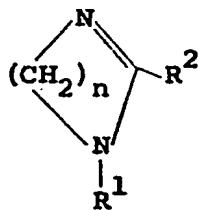
Das Gemisch aus 50,0 g 2-Undecyl- Δ^2 -oxazolin und 28,9 g N-n-Butyl-1,3-propylendiamin wurde 10 Stunden unter schwachem Rückfluß erhitzt. Die Destillation des Reaktionsgemisches ergab nach einem Vorlauf von Äthanolamin und einem Zwischenlauf 37 g (43 % der Theorie) 1-n-Butyl-2-undecyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin, Siedepunkt 162 bis 164 °C/0,2 Torr ($n_D^{20} = 1,4762$).

Beispiel 14 1-Äthyl-2-heptadecyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin

Das Gemisch aus 92 g 2-Heptadecyl- Δ^2 -oxazolin und 60 g N-Äthyl-1,3-propylendiamin wurde 7 Stunden unter Stickstoff auf 175 °C erhitzt. Die Destillation des Reaktionsgemisches ergab nach einem Vorlauf von Äthanolamin und dem im Überschuss eingesetzten N-Äthyl-1,3-propylendiamin 82 g (80 % der Theorie) 1-Äthyl-2-heptadecyl-1,4,5,6-tetrahydropyrimidin, Siedepunkt 202 bis 205 °C/0,2 Torr, was beim Abkühlen kristallisierte.

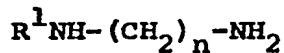
Patentansprüche

(1) Verfahren zur Herstellung von cyclischen Amidinen der allgemeinen Formel

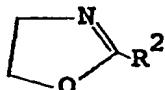


in der n die Zahlen 2 oder 3, R¹ und R² ein Wasserstoffatom, einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 17 Kohlenstoffatomen, einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest oder einen gegebenenfalls substituierten Benzylrest bedeuten,

dadurch gekennzeichnet, daß man Alkylendiamine der allgemeinen Formel



in der n die Zahlen 2 oder 3 und R¹ ein Wasserstoffatom, einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 17 Kohlenstoffatomen, einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest, oder einen gegebenenfalls substituierten Benzylrest bedeuten, und Δ^2 -Oxazoline der allgemeinen Formel



in der R² ein Wasserstoffatom, einen gegebenenfalls substituierten Alkylrest mit 1 bis 17 Kohlenstoffatomen, einen gegebenenfalls substituierten Phenylrest oder einen gegebenenfalls substituierten Benzylrest bedeutet, bei Temperaturen von 100 bis 240 °C miteinander umgesetzt.

2154948

- 10 -

O.Z. 2592

3.11.1971

2. Verfahren nach Anspruch 1,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß
man die Umsetzung bei Temperaturen von 110° bis 200°C vor-
nimmt.

309819/1146